

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313681

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C04B 41/86

(21)Application number : 11-181775

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : KIKUCHI NAOYA  
HIROSE JUN

(30)Priority

Priority number : 11050307

Priority date : 26.02.1999

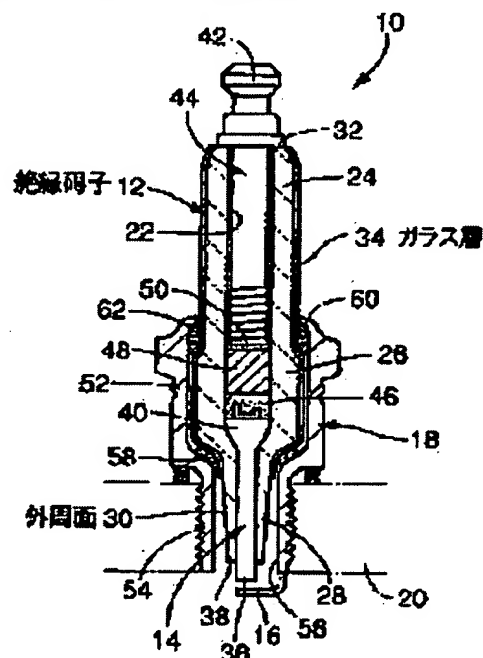
Priority country : JP

## (54) NONLEAD GLAZE COMPOSITION FOR ALUMINA AND GLAZED ALUMINA

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glaze composition for an alumina sintered body having the same or more characteristics of a glass layer formed by baking the glaze composition at a temperature lower than the conventional one, and further to provide a glazed alumina having the glass layer formed by the baking at a lower temperature and having the same or more characteristics compared to the conventional one, on the surface.

SOLUTION: This nonlead glaze composition for an alumina sintered body usable for formation of a glass layer 34 of an insulator 12 consists essentially of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the proportion of 70 mol%, 20 mol% and 10 mol% respectively based on 100 mol% total thereof. The essential components are included in the proportion of about 90 wt.% based on the total of the glaze composition. As a result, the softening point is the sufficiently low one of about 640° C, and the baking temperature is lowered to about 850° C. The thermal expansion coefficient is about 6.0(×10<sup>-6</sup>/° C) and nearly same as the one of the alumina sintered body constituting the insulator 12, and thereby the insulator is excellent in heat resistance. Further, the glaze composition has high insulation properties of ≥8.9 (MΩ.cm) volume resistance at 500° C under 1,000 V application.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313681

(P2000-313681A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 41/86

識別記号

F I

C 0 4 B 41/86

テマコード\* (参考)

A  
S  
U

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-181775

(22) 出願日 平成11年 6 月28日 (1999. 6. 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-50307

(32) 優先日 平成11年 2 月26日 (1999. 2. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

愛知県名古屋市中区則武新町 3 丁目 1 番36  
号

(72) 発明者 菊地 直哉

愛知県名古屋市中区則武新町 3 丁目 1 番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内

(72) 発明者 廣瀬 潤

愛知県名古屋市中区則武新町 3 丁目 1 番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内

(74) 代理人 100085361

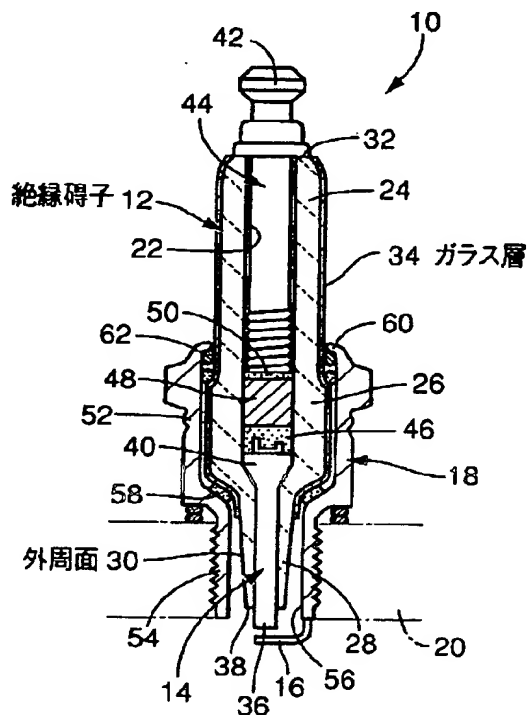
弁理士 池田 治幸 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 アルミナ用無鉛グレーズ組成物およびグレーズド・アルミナ

## (57) 【要約】

【課題】従来よりも低温で焼成し得て生成されるガラス層の特性が従来と同等以上のアルミナ焼結体用グレーズ組成物、および低温焼成で生成されて従来と同等以上の特性のガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを提供する。

【解決手段】絶縁碍子 1 2 のガラス層 3 4 の生成に用いられるアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および  $Al_2O_3$  を主成分としてそれらの合計を 100 (mol%) としたときその割合が 70 (mol%)、20 (mol%)、および 10 (mol%) に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で 90 (wt%) 程度含まれて構成される。そのため、軟化点が 640 (°C) 程度と十分に低くなって焼成温度が 850 (°C) 程度に低下し、熱膨張係数が  $6.0 (\times 10^{-6} / ^\circ C)$  程度と絶縁碍子 1 2 を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500 (°C) の温度下における 1000 (V) 印加時の体積抵抗で  $8.9 (M\Omega \cdot cm)$  以上の高い絶縁性を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、主成分100(mol%)が $B_2O_3$ (三酸化二硼素)を50乃至90(mol%)、 $CaO$ (酸化カルシウム)を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ (酸化アルミニウム)を0乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項2】 アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $La_2O_3$ (酸化ランタン)および $Y_2O_3$ (酸化イットリウム)の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項3】 アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ (酸化セリウム)および $TiO_2$ (酸化チタン)の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項4】 アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $La_2O_3$ および $Y_2O_3$ の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることを特徴とするアルミナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項5】 アルカリ金属を実質的に含まないものである請求項1乃至4の何れかのアルミナ用無鉛グレーズ組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかのアルミナ用無鉛グレーズ組成物から生成されたガラス層を表面に備えたことを特徴とするグレーズド・アルミナ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられるグレーズ用組成物およびグレーズド・アルミナに関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、電子回路基板、エンジンの点火栓(スパーク・プラグ)の絶縁碍子や高圧碍子等の構成材料として、アルミナ焼結体の表面の一部または全部にガラス層を設けたグレーズド・セラミックス(グレーズド・アルミナ)が知られている。これらに用いられるグ

レーズド・セラミックスに要求される特性は、例えば、電子回路基板においては、微細な回路や抵抗体を高精度に形成できるように表面平滑性に優れ且つ反りの少ないこと、および、基板上に備えられる抵抗体の発熱に起因する熱衝撃でガラス層が破損しないように耐熱衝撃性に優れること等である。また、点火栓の絶縁碍子においては、シリンダ内でスパークを発生させる必要があることから、例えば500(°C)程度の高温下において、絶縁碍子を軸心方向に貫通する内部電極(中心電極)と外部電極(接地電極)との間の抵抗値で100(MΩ)程度以上の高絶縁性が要求される。また、高圧碍子には、常温ではあるが点火栓等よりも更に高電圧が印加されることから、一層高い絶縁性が必要である。更に、何れの用途においても、ガラス層はアルミナ焼結体の表面に密着形成されることから、施釉時や使用中の温度変化に起因してクラック等が生じないようにそのアルミナ焼結体と熱膨張係数が同様であることも要求される。

【0003】上記のような特性を満足させるガラス層として従来から良く知られているのは鉛ガラスであるが、鉛ガラスは製造および廃棄の段階で鉛の排出を伴うことから環境上好ましくない。そのため、現在では無鉛ガラス(鉛含有量が極めて少なく、好ましくは鉛を全く含まないガラス)が一般に用いられている。例えば、特開平10-115424号公報に記載されたスパーク・プラグに用いられている釉薬(ガラス層)がそれである。このガラス層は、 $B_2O_3$ - $SiO_2$ 系ガラスに $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $PbO$ 等を含有するものであり、 $PbO$ の割合は例えば10(wt%)以下が望ましいとされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際しては、グレーズ組成物に有機物或いは無機物の結合助剤と水等の液体を添加してスラリー(泥漿)を作製し、被覆すべき部分に塗布した後、グレーズ組成物の種類に応じて定められる焼成(釉焼)温度で加熱処理を施すことにより、そのグレーズ組成物を熔融させてガラス化する。そのため、このガラス層形成時の焼成温度は、被覆物であるアルミナ焼結体の特性劣化が可及的に小さくなるように低い温度であることが望まれる。しかしながら、上記公報に記載されているグレーズ組成物(釉薬スラリー)は焼成温度が900(°C)以上と高いことから、低温で焼成し得て同等以上の特性を有するグレーズ組成物が望まれていた。しかも、例えば前述したような点火栓では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子とニッケル合金等から成る内部電極との間をガラスでシールするが、耐熱合金とはいっても金属製の内部電極を900(°C)もの高温に曝すことは好ましくない。そのため、高温で処理するガラス層形成工程とそれよりも低温で処理するシール工程とを別々に実施する必要があることから、熱処理回数が多くなると共に工程が長くなるという問題もあった。

【0005】本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その目的は、従来よりも低温で焼成し得て生成されるガラス層の特性が従来と同等以上のアルミナ焼結体用グレーズ組成物、および低温焼成で生成されて従来と同等以上の特性を有するガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための第1の手段】斯かる目的を達成するため、第1発明のアルミナ焼結体用グレーズ組成物の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、(a) 主成分100(mol%) が  $B_2O_3$  を50乃至90(mol%)、 $CaO$  を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$  を0乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

#### 【0007】

【第1発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、上記組成で構成され且つ主成分である  $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および  $Al_2O_3$  の合計割合が十分に大きくされていることから、軟化点が十分に低く、熱膨張係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも、高い絶縁性を有するものとなる。そのため、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を低くすることができる。

【0008】因みに、 $B_2O_3$  は本組成物の第1成分であって、軟化点を低下させると共に生成されるガラス層の熱膨張係数を小さくする作用を有する。そのため、上記主成分の合計量が90(wt%)以上であることを前提として、50(mol%)よりも少なくなると軟化点が700(°C)程度以上と高くなって、作業温度すなわちガラス層形成時の焼成温度が900(°C)以上となる。反対に90(mol%)よりも多くなるとアルミナ焼結体に比べて熱膨張係数が小さくなり過ぎるため、施釉時および使用時の温度変化に起因する熱衝撃によってガラス層にクラックが生じ得る。また、 $CaO$  は本組成物の第2成分であって、熱膨張係数を大きくし、絶縁性を低下させると共に、 $B_2O_3$  ほどではないが軟化点を低下させる作用を有する。すなわち、主として  $B_2O_3$  によって小さくされるガラス層の熱膨張係数を適切な大きさに調節する機能を有するが、その一方でガラス層の絶縁性を低下させる傾向がある。そのため、10(mol%)よりも少なくなると熱膨張係数が小さくなり過ぎ、反対に40(mol%)よりも多くなると絶縁性が低下する。また、 $Al_2O_3$  は含有が任意である本組成物の第3成分であって、耐熱性および高温における絶縁性を高めると共に軟化点を上昇させる作用を有する。そのため、高温特性上は添加することが好ましいが、30(mol%)を越えると軟化点が700(°C)程度以上に高くなって焼成温度を低くできない。そして、これら3化合物から成る主成分の合計量を90(wt%)以上とすることにより、例えば  $SiO_2$  (シリ

カ) やアルカリ金属等のその他の成分の量を特性に大きな影響を与えない程度に十分少なくできるため、軟化点や絶縁性等の所望の特性を得ることができるのである。

#### 【0009】

【課題を解決するための第2の手段】また、前記の目的を達成するための第2発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、(b) 主成分100(mol%) が  $B_2O_3$  を50乃至90(mol%)、 $CaO$  を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$  を0乃至30(mol%)、 $La_2O_3$  および  $Y_2O_3$  の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

#### 【0010】

【第2発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、上記組成で構成され且つ主成分である  $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$  および  $Y_2O_3$  の少なくとも一方から成る第4成分の合計割合が十分に大きくされていることから、軟化点が十分に低く、熱膨張係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い耐水性を有するものとなる。そのため、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができる。なお、上記第4成分の含有量は、好適には2~20(mol%)、一層好適には5~15(mol%)である。このようにすれば、焼成温度を一層低い範囲に留めつつ耐久性を一層高めることができる。

【0011】因みに、上記主成分のうち  $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および  $Al_2O_3$  の作用は前述した通りであるが、これらに加えて含まれる第4成分 ( $La_2O_3$  および  $Y_2O_3$ ) は、アルミナ焼結体の表面に生成されるガラス層の耐水性を高めると共に組成物の軟化点を上昇させる作用を有する。そのため、主成分の合計量が90(wt%)以上であることを前提として、1(mol%)よりも少なくなると耐水性が不十分となって溶解し易くなることから、高温および高湿度下における耐久性が低下する。反対に30(mol%)よりも多くなると軟化点が700(°C)程度以上に高くなって焼成温度を低くできない。すなわち、前記第1発明の組成を有する無鉛グレーズ組成物では、耐熱衝撃性や高絶縁性を維持しつつ焼成温度を従来のものに比べて低くすることができるものの耐水性は不十分である。そのため、低温且つ低湿度下では優れた特性を有する一方で高温且つ高湿度下では耐久性が低くなる問題があるが、上記第2発明の無鉛グレーズ組成物によれば、第1発明の無鉛グレーズ組成物の特性を略維持したまま、十分な耐水性も得られるのである。なお、耐水性を向上させる効果は  $La_2O_3$  の方が大きい、 $Y_2O_3$  でも十分に耐水性を改善でき、これらのうち一方を単独で用いても、両方を混合して用いても、含有量に応じて耐水性が改善される。

## 【0012】

【課題を解決するための第3の手段】また、前記の目的を達成するための第3発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、(c) 主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

## 【0013】

【第3発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、上記組成で構成され且つ主成分である $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分の合計割合が十分に大きくされていることから、軟化点が十分に低く、熱膨張係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、しかも高い絶縁性を有し、更に、高い変色防止効果を有するものとなる。そのため、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ太陽光等によるアルミナ焼結体の変色を抑制して耐久性をも高め、しかも、焼成温度を低くすることができる。なお、上記第5成分の含有量は、好適には0.1~2.0(mol%)、一層好適には0.5~1.5(mol%)である。このようにすれば、ガラス自身の着色を一層抑制しつつアルミナ焼結体の変色を一層抑制できる。

【0014】因みに、上記主成分のうち $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ の作用は前述した通りであるが、これらに加えて含まれる第5成分( $CeO_2$ および $TiO_2$ )は、アルミナ焼結体の表面に生成されるガラス層に着色すると共に、そのガラス層の太陽光によるアルミナ焼結体の変色防止能力を高める作用を有する。そのため、主成分の合計量が90(wt%)以上であることを前提として、0.1(mol%)よりも少なくなると太陽光照射でアルミナ焼結体の変色し易くなる。反対に5(mol%)よりも多くなるとガラスの着色が著しくなりその透明度が低下する。すなわち、前記第1発明の組成を有する無鉛グレーズ組成物では、耐熱衝撃性や高絶縁性を維持しつつ焼成温度を従来のものに比べて低くすることができるものの変色防止能力は不十分である。そのため、機械的或いは電気的特性等の機能面では優れた特性を有する一方で強い太陽光の下では耐久性が低くなり得る問題があるが、上記第3発明の無鉛グレーズ組成物によれば、第1発明の無鉛グレーズ組成物の特性を略維持したまま、十分な変色防止効果も得られるのである。一般に、アルミナ焼結体は酸化アルミニウム純度が高い場合には化学的安定性が高く変色し難いが、純度が低くなるほど太陽光等で変色し易い傾向にあり、例えば、前述したような点火栓では95(wt%)程度以下の純度のものが用いられていることから比較的容易に

変色する。このような変色が機能面の特性低下を伴うことは少ないが、外観が悪くなって商品価値が低下するため好ましくなく、美観の面で耐久性が低下するのである。また、一般にガラス層は被膜面を視認可能な状態で被覆するために設けられることが多く、そのような用途では透明度の高いことが望まれるため、ガラス層の着色も商品価値の低下を伴って好ましくない。なお、第5成分は $CeO_2$ および $TiO_2$ の一方だけを単独で用いても両方を混合して用いてもよい。

## 10 【0015】

【課題を解決するための第4の手段】また、前記の目的を達成するための第4発明の要旨とするところは、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するために用いられる無鉛グレーズ組成物であって、(d) 主成分100(mol%)が $B_2O_3$ を50乃至90(mol%)、 $CaO$ を10乃至40(mol%)、 $Al_2O_3$ を0乃至30(mol%)、 $La_2O_3$ および $Y_2O_3$ の少なくとも一方から成る第4成分を1乃至30(mol%)、 $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1乃至5(mol%)で構成され、その主成分が組成物中に90(wt%)以上の割合で含まれることにある。

20

## 【0016】

【第4発明の効果】このようにすれば、アルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ の第1乃至第3成分に加えて、 $La_2O_3$ および $Y_2O_3$ の少なくとも一方から成る第4成分、および $CeO_2$ および $TiO_2$ の少なくとも一方から成る第5成分の両者が含まれて主成分が構成され、且つその主成分の合計割合が十分に大きくされていることから、軟化点が十分に低く、熱膨張係数がアルミナ焼結体のそれと同程度となって耐熱衝撃性に優れ、高い絶縁性を有し、しかも高い耐水性を有し、更に、高い変色防止効果を有するものとなる。そのため、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ機能面および美観面の耐久性を共に高め、しかも、焼成温度を低くすることができる。

30

## 【0017】

【第1乃至第4発明の他の態様】ここで、好適には、前記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、主成分のうちの第1成分である $B_2O_3$ が50乃至75(mol%)、第2成分である $CaO$ が20乃至30(mol%)、第3成分である $Al_2O_3$ が0乃至20(mol%)の範囲で含まれるものである。このようにすれば、一層高い絶縁性を有し且つ低温で焼成可能なグレーズ組成物を得ることができる。一層好適には、 $B_2O_3$ は65(mol%)以上、 $Al_2O_3$ は10(mol%)以下が望ましい。

40

【0018】また、好適には、前記第1発明乃至第4発明のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、前記主成分の合計量が95(wt%)以上である。このようにすれば、不純物量が一層少なくなるため、一層絶縁性を高めつつ焼成温度を低くできる。一層好適には、上記合計量は98(wt%)

50

以上である。このようにすれば、グレーズ組成物は実質的に主成分だけで構成されて、 $\text{SiO}_2$ やアルカリ金属酸化物等の他の化合物は殆ど含まれないことから、一層高い絶縁性を備えて900(℃)未満の比較的低温で焼成可能なグレーズ組成物を得ることができる。

【0019】また、好適には、前記のアルミナ用無鉛グレーズ組成物は、アルカリ金属を実質的に含まないものである。このようにすれば、ガラス層に高温下で高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、アルミナ焼結体上に形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0020】因みに、従来ガラス層の構成材料として用いられていたグレーズ組成物には、一般にLi(リチウム)、K(カリウム)、Na(ナトリウム)等のアルカリ金属や $\text{SiO}_2$ 等が含まれている。しかしながら、本発明者等の実験結果によれば、ガラス層の構成成分にアルカリ金属が含まれていると、常温では高い絶縁性を有するものの、高温下で電圧を印加した場合の絶縁性が一定の印加電圧以上で急激に低下する傾向があり、例えば500(℃)程度の環境下では300(V)程度から絶縁性の低下が見られる。そのため、ガラス層に流れる微弱電流の変化に起因して電気回路に流れる電流がその絶縁性の変化の程度に応じて変化することから、高信頼性を要求される回路では安定性が不十分となるのである。このことは、特に自動車のエンジン・ルーム内に配置されるエンジン制御用基板等において、安全性に対する影響が大きいことから問題になる。また、ガラス層の構成成分に $\text{SiO}_2$ が含まれていると、軟化点が上昇することからガラス層の形成時に十分なガラスの流動性が得られないため、ピンホールが発生する等の不具合が生じ易い。

#### 【0021】

【課題を解決するための第5の手段】また、前記の目的を達成するための第5発明のグレーズド・アルミナの要旨とするところは、前記第1発明乃至第4発明の何れかの態様のアルミナ用無鉛グレーズ組成物から生成されたガラス層を表面に備えたことにある。

#### 【0022】

【第5発明の効果】このようにすれば、グレーズド・アルミナは、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とし、或いはこれらに $\text{La}_2\text{O}_3$ および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の少なくとも一方から成る第4成分と、 $\text{CeO}_2$ および $\text{TiO}_2$ の少なくとも一方から成る第5成分の何れか或いは両方を更に加えたものを主成分としてそれぞれが前記割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が前記のように高くされたガラス層を表面に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層を表面に備えたグレーズド・アルミナを得ることがで

き、また、第4成分および第5成分の少なくとも一方が含まれる場合には、耐水性或いは変色防止効果が更に高められたグレーズド・アルミナを得ることができる。

【0023】しかも、ガラス層にアルカリ金属が実質的に含まれない態様においては、高温下で高電圧が印加される場合にもその絶縁性の変化が殆どなく、高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、グレーズド・アルミナ上に実際に或いは事実上形成されている電気回路の信頼性が高められる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施例のアルミナ焼結体用グレーズ組成物(以下、単にグレーズ組成物という)が適用されたグレーズド・アルミナを備えた点火栓10の構成を示す断面図である。図において、点火栓10は、絶縁碍子12の内周側に配置された内部電極14と、その内部電極14に対向する位置に配置された外部電極16を備えて絶縁碍子12の外周側に配置された取付金具18とが、その絶縁碍子12によって絶縁させられた状態で一体的に組み立てられたものであり、エンジンのシリンダ・ヘッド20に外部からねじ込み固定されて用いられる。

【0025】上記の絶縁碍子12は、軸心方向に貫通する貫通穴22を径方向の中央部に備えて略円筒状を成すものであり、例えばアルミナ純度が90~95(wt%)程度で熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$ (/℃)程度のアルミナ焼結体で構成されている。また、この絶縁碍子12は、その軸心方向において主として3つの部分で構成されており、シリンダ・ヘッド20から最も離隔した位置から順に、軸部24、その軸部24に続くそれよりも大径の胴部26、およびその胴部26に続くそれよりも小径で先細りの先端部28を備える。軸部24および胴部26内ではそれぞれ外径が略一定となっており、それらの境界および胴部26と先端部28との境界では何れもその外周面30が傾斜面で連続させられている。

【0026】また、絶縁碍子12の外周面30には、軸部24の端面32(端面32上を除く)から胴部26と先端部28との境界までの範囲に例えば50( $\mu\text{m}$ )程度の厚さのガラス層34が設けられており、軸部24および胴部26の外周面30がそのガラス層34によって覆われている。このガラス層34は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする3成分系ガラス材料、例えば、それらの比が7:2:1であって $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が $6 \times 10^{-6}$ (/℃)程度、ガラス転移点が620(℃)程度、軟化点が640(℃)程度、体積抵抗が25(℃)、500(℃)においてそれぞれ270( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )程度、8.9( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )程度の特性を有している。すなわち、上記ガラスの熱膨張係数は絶縁碍子1



2を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や後述する施釉時の温度変化の際に熱膨張係数の相違に起因して熱衝撃が発生し、延いてはガラス層34にクラック等の生じることはない。本実施例においては、上記のようにガラス層34で被覆された絶縁碍子12がグレーズド・アルミナに相当する。

【0027】また、前記の貫通穴22は、軸部24および胴部26内では略一様な内径に形成されているが、胴部26と先端部28との境界部分においては先細りの傾斜面に形成され、先端部28内における内径は軸部24内よりも小径である。前記の内部電極14は、胴部26と先端部28との境界部からその先端部28内に亘る範囲で貫通穴22に嵌合させられ、その先端36が先端部28の先端面38から絶縁碍子12の外側に突き出した状態で固定されている。内部電極14は例えば高融点のニッケル合金等で構成されて長手棒状を成すものであって、軸部24側の基端40が先端36側ほど先細りになる傾斜面を備えて大径に形成されており、上記の固定状態においてその基端40が貫通穴22の胴部26と先端部28との境界に設けられている傾斜面に当接させられている。

【0028】また、貫通穴22には、端面32側に端子部42が露出させられた中軸44が嵌め込まれており、その中軸44と内部電極14の間には、その基端40側から順にガラス・シール46、抵抗体48、およびガラス・シール50が備えられる。ガラス・シール46、50は、貫通穴22を介してエンジンのシリンダ内が外部空間と連通させられないようにその貫通穴22を気密にシールすると共に、内部電極14および中軸44を所定位置に固定する目的で設けられているが、何れも導電性粉末ガラス等から生成されて導電性を有するものである。そのため、中軸44と内部電極14とはそれらガラス・シール46、50および抵抗体48を介して導通させられている。

【0029】また、前記の取付金具18は、例えばニッケル合金から成るものであって、絶縁碍子12の先端部28および胴部26を外周側から覆うように設けられている。この取付金具18は、前記の外部電極16を除く主体部分が略円筒状を成しており、内径がその胴部26よりも僅かに大きくされた大径部52と、内径がその先端部28の基端部よりも僅かに大きくされ且つ大径部52に比較して小径の小径部54とから構成される。前記の外部電極16は、その小径部54の先端から突出されて先端部が内周側に向かって鉤状に曲がった状態で備えられており、その先端部において前記の内部電極14の先端36と対向させられている。

【0030】また、取付金具18の内面56は、大径部52と小径部54との境界部分が先端部28と胴部26との間の傾斜面に対向する傾斜面に形成されており、それらの間には絶縁材料から成る円環状のガスケット58

が備えられる。取付金具18は、その軸心方向の中間位置において絶縁碍子12との間でガスケット58を挟圧した状態で、その大径部52の端部60が補助リング62を内側に配置した状態で内周側にかしめられることにより、その絶縁碍子12に嵌合固定されている。そのため、取付金具18の内面56と絶縁碍子12の外周面30との間に形成された略円筒状の空間はガスケット58に気密にシールされ、シリンダ内の気密性が確保されている。なお、取付金具18の内面56は、大径部52および小径部54の何れにおいても絶縁碍子12の外周面30よりも大径に形成されており、上記のようにガスケット58を介して取付金具18が絶縁碍子12に固定されることにより、それら内面56および外周面30は非接触状態にある。

【0031】以上のように構成された点火栓10は、端子部42および取付金具18を介して内部電極14および外部電極16間に電圧を印加することにより、それら電極14、16間でスパークを発生させ、シリンダ内に充満させられた混合気に電気火花を飛ばして爆発させるために用いられる。このとき、点火栓10は絶縁碍子12の温度が500(℃)以上になることから、電極14、16間の抵抗値は、このような温度下において例えば1000(V)程度の電圧を印加した際に100(MΩ)以上に保たなければならない。このため、碍子外周面30を被覆するガラス層34は、体積抵抗で少なくとも500(kΩ・cm)以上の絶縁性を有していることが望まれる。本実施例においては、ガラス層34がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分としてこれらの比が7:2:1程度であると共に、不純物量が10(wt%)程度のガラスで構成され、前述したように500(℃)で1000(V)印加時における体積抵抗が8.9(MΩ・cm)程度の極めて高い絶縁性を有しているため、点火栓10の構成材料として十分な特性を有していると言える。換言すれば、点火栓10は上記のようなガラス層34が絶縁碍子12の外周面30に形成されたグレーズド・アルミナを備えているため、後述するように低温焼成で製造可能であると共に、その電気的特性や熱的特性等が従来以上のものとなっている。

【0032】ところで、点火栓10は、例えば図2に示される工程に従って製造される。まず、スラリー調合工程S1においては、予め作製した前記ガラス層34と同様な組成のグレーズ組成物に有機結合剤や粘土鉱物等を適宜添加する共に水等の液中に分散して混合することにより、グレーズ用スラリー(泥漿)を調合する。このグレーズ組成物は、例えば図3に示される各工程に従って製造することができる。すなわち、混合工程SS1において、形成すべきガラスの組成等に応じて種類および混合比を決定した複数種類の出発原料をそれぞれ秤量し、攪拌機等を用いて十分に混合する。このとき、出発原料は、前記の3成分の各々の酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等が適宜選択されるが、例えばB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源としては硼酸



( $H_3BO_3$ ) 等が、 $CaO$ 源としては炭酸カルシウム( $CaCO_3$ ) 等が、 $Al_2O_3$ 源としては $Al_2O_3$  或いは水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ ) 等が好適に用いられる。また、出発原料は平均粒径で1(mm) 以下のものが溶解性の点で好ましい。

【0033】次いで、溶解工程SS2においては、例えば混合した原料粉体を白金坩堝等に入れ、1300～1500(℃) 程度の上記出発原料の種類や割合等に応じた温度で溶解する。続く粉碎工程SS3においては、溶解した原料を急冷して得られたガラスを、例えばアルミナ製ボールミルで微粉碎する。そして、分級工程SS4において、適当な目開き(たとえば#330メッシュ程度)の篩を用いて分級することにより、前記のグレーズ組成物が得られる。

【0034】図2に戻って、スラリー塗布工程S2においては、別途作製された絶縁碍子12の外周面30に、前記のグレーズ用スラリーをスプレ、刷毛塗りやどぶ付け等によって一様な厚さとなるように塗布し、乾燥工程S3において塗布したスラリーを室温放置或いは乾燥機内に投入することで乾燥する。続く内部電極挿入工程S4では、別途作製された内部電極14を絶縁碍子12の端面32側から差し込み、粉体充填工程S5において、貫通穴22内のその内部電極14上にシール用ガラス粉末および抵抗体粉末を、その抵抗体粉末の充填層がシール用ガラス粉末の充填層で挟まれるように三層に充填する。続く中軸挿入工程S6においては、中軸44を端面32側から差し込み、充填した粉末を更に押圧する。

【0035】そして、焼成工程S7において、例えば850(℃) 程度の焼成温度で30分程度保持して焼成処理を施す。これにより、グレーズ用スラリー中のグレーズ組成物、シール用ガラス粉末、および抵抗体粉末が溶解させられ且つ冷却過程で硬化させられ、碍子外周面30に50( $\mu m$ ) 程度の厚さのガラス層34が形成されてグレーズド・アルミナが得られると同時に、シール・ガラス32によって内部電極14および中軸44が貫通穴22内に固定され且つその貫通穴22がシールされる。本実施例においては、グレーズ組成物が前記の組成で構成されることから、前述のように軟化点が640(℃) 程度と低く、転移点も620(℃) 程度であるため、作業温度が800(℃) 程度に低くなっている。そのため、上記のように850(℃) 程度の温度で焼成可能であると共に、シール処理のための焼成もそれと同時に実施し得るのである。この後、金具取付工程S8において、前記の取付金具18を絶縁碍子12の外周面30に嵌め込んで固定することにより、前記の点火栓10が得られる。

【0036】以上説明したように、本実施例によれば、点火栓10を構成する絶縁碍子12のグレーズ(ガラス層34の生成)に用いられているアルミナ焼結体用無鉛グレーズ組成物は、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ を主成分

[表1]

(実施例)

としてそれらの合計を100(mol%)としたときその割合が70(mol%)、20(mol%)、および10(mol%)に設定されると共に、その主成分がグレーズ組成物全体に対する割合で90(wt%)程度含まれて構成される。そのため、軟化点が上記のように640(℃)程度と十分に低く、熱膨張係数が $6.0(\times 10^{-6}/^{\circ}C)$ 程度と絶縁碍子12を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(℃)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で8.9( $M\Omega \cdot cm$ )以上の高い絶縁性を有する。したがって、絶縁碍子12の外周面30にガラス層34を形成するに際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃)程度まで低くすることができるのである。

【0037】また、本実施例のガラス層34が設けられた絶縁碍子12は、前記のようなグレーズ組成物から生成される結果、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ を主成分としてそれぞれが7:2:1の割合で存在し、且つその主成分のガラス層全体に占める割合が略90(wt%)と高くされたガラス層34を外周面30に備えて構成される。そのため、低温焼成で生成されて高絶縁性等の特性が従来と同等以上のガラス層34を外周面30に備えた絶縁碍子12を得ることができる。

【0038】ここで、下記の表1は、前記のガラス層34を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものである。なお、評価するに際しては、各々の組成に応じた調合比で前記の図3に示される工程に従ってグレーズ用ペーストを製造し、アルミナ基板にスプレ塗布して900(℃)で30分の焼成処理を施すことにより、厚さ50( $\mu m$ )程度のガラス層を形成した。但し、出発原料には高純度の試薬を用い、主成分の組成物全体に対する重量割合は略100(wt%)としている。表1におけるNo.7は前述の点火栓10の製造に用いられたグレーズ組成物と略同じものである。なお、表1において、熱膨張係数は25(℃)から500(℃)までの平均線膨張率( $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ )であり、「抵抗」は、それぞれ示されている温度において1000(V)の電圧を印加する絶縁抵抗計で測定した抵抗値から算出した体積抵抗( $M\Omega \cdot cm$ )である。また、No.E1、E2、E3、E6の組成のものについては、僅かにガラスの白濁(失透)が見られたことから体積抵抗を測定していないが、絶縁性は他の組成の場合と同程度と推定される。他のNo.E4、E5、E7～E12は、何れも透明なガラス膜を得ることができ、特性を評価した。但し、No.E5、E8、E12については、No.E4、E7、E9、E11等と焼成後のガラス膜表面状態が類似していると共に、その組成からそれらと同程度の特性を有するものと考えられるため、特性評価を行っていない。

【0039】

10

20

30

40

13

14

	No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	50	50	60	65	65	70	70	70	70	75	75	75	75
CaO (mol%)	20	30	20	25	30	10	20	25	30	15	20	25	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	30	20	20	10	5	20	10	5	0	10	5	0	0
熱膨張係数	5.6	6.2	5.7	6.1	—	6.5	6.0	—	6.2	5.8	6.3	—	—
転移点 (°C)	635	630	620	620	—	535	620	—	630	550	580	—	—
軟化点 (°C)	685	670	665	660	—	—	640	—	670	605	630	—	—
抵抗 (25°C)	—	—	—	270	—	—	270	—	285	280	285	—	—
(500°C)	—	—	—	8.2	—	—	8.9	—	5.9	34.8	11.9	—	—

【0040】上記の表1から明らかなように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50～75(mol%)、CaOが10～30(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～30(mol%)の範囲でこれらの合計を100(mol%)とし、不純物量を略零(すなわち、これらの主成分の合計量が略100(wt%))とした組成では、何れの組成においても5.6～6.5( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )程度のアルミナ焼結体と同程度の熱膨張係数を有し、500(°C)程度の温度下において5.9～34.8(M $\Omega$ ・cm)程度の極めて高い絶縁性を有することが確かめられた。上記の各実施例の常温[25(°C)]における体積抵抗は、下記表2に組成の一例(作業温度以外の特性データは省略した)を示すような従来の無鉛グレーズ組成物と同様であるが、このようなSiO<sub>2</sub>を主成分とするグレーズ組成物では、500(°C)程度における体積抵抗で1(M $\Omega$ ・cm)以下に絶縁性が低下していた。因みに、この体積抵抗の値は、前記図1に示すような点火栓10において電極14、16間で200(M $\Omega$ )以下の値に相当し、点火栓10のグレーズ用途としては一応の要求特性を満足しているものの、信頼性を高めるためには一層の高絶縁性が望まれるのである。これに対して、本実施例によれば、このような高温においても5(M $\Omega$ ・cm)以上の高い絶縁性が保たれる利点がある。

#### 【0041】[表2]

(従来例)

成分 \ No.	R1	R2	R3	R4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	19.3	17.0	17.0	5.0
CaO	2.3	4.6	4.6	4.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8	7.0	7.0	2.5
SiO <sub>2</sub>	55.4	62.3	62.3	57.5
Na <sub>2</sub> O	7.4	5.1	—	1.5
ZnO	7.8	—	—	—
BaO	—	4.0	4.0	—
Li <sub>2</sub> O	—	—	5.1	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	29.5
作業温度 (°C)	1150	950	950	900

【0042】また、前記表1に示される各実施例によれば、何れの組成でも、転移点が535～635(°C)、軟化点が605～685(°C)程度[すなわち、転移点が535(°C)以上、軟化点が700(°C)以下]であるため、作業温度が800(°C)程度と低く、低温焼成が可能である。このため、前述のような点火栓10に適用された場合においては、絶縁碍子12の外周面30にグレーズするための加熱処

理と、金属部品である内部電極14とその絶縁碍子12とをシールするための加熱処理とを、一回の焼成処理(焼成工程S7)で同時に行い得る。これに対して、表2に示されるような従来のグレーズ組成物では、作業温度が900(°C)以上と高くなる。そのため、内部電極14をそのような高温に曝さないためには、900(°C)以上の温度で為されるグレーズの加熱処理と、850(°C)以下の温度で為されるシールの加熱処理とを別々に実施する必要があるのである。

【0043】また、表1の各実施例のグレーズ組成物によれば、更に、高温下において電圧変化に起因する体積抵抗の変化が殆ど生じない利点もある。図4は、表1のNo. E7のグレーズ組成物から生成したガラスと、従来例の例えばNo. R1のグレーズ組成物から生成したガラスとに、それぞれ500(°C)の温度下で電圧を印加して電流値を測定した結果を示すV-I曲線である。図から明らかなように、No. E7では一様な傾きの直線になるのに対し、No. R1では300(V)近傍から傾きが増大して下に凸の曲線になる。すなわち、No. R1のガラスは、300(V)近傍で急激に絶縁性が低下すると共に、それよりも高電圧では印加電圧に応じて絶縁性(体積抵抗)が変化する。そのため、このようなガラスでは、電圧変化に伴って電気回路(例えば前記の点火栓10においては電極14、16間とそれらの間に電圧を印加するための電源を通る放電回路。回路基板においてはその上に形成或いは実装された電子部品により構成される電気回路)に流れる電流値が僅かに変化し、回路としての安定性が低くなる。したがって、従来のグレーズ組成物は、このような僅かな電流値の変化が問題とならないような用途には用い得ても、例えば、生命の安全に関わるような高い信頼性を要求される回路基板のグレーズ処理等には適当なものとは言えなかったのである。

【0044】また、従来のグレーズ組成物は、通常、0(V)から測定電圧までの上記V-I曲線の傾きが一様であるとして抵抗値を近似することが行われていたが、上記のような下に凸の曲線では測定電圧よりも低電圧では抵抗値が過小評価される一方、それよりも高電圧では抵抗値が過大評価される。そのため、近似値に基づいて回路設計しても回路の高い信頼性は得られないという問題もあった。

【0045】以上の説明から明らかなように、前記表1

の各実施例のグレーズ組成物は、 $B_2O_3$ が50~75(mol%)、 $CaO$ が10~30(mol%)、 $Al_2O_3$ が0~30(mol%)の範囲でそれらの合計を100(mol%)とし、組成物全体に対するそれらの重量割合が略100(wt%)となるように組成が構成されていることから、前述したように軟化点が700(°C)以下と十分に低く、熱膨張係数が $5.6 \sim 6.5 (\times 10^{-6} / ^\circ C)$ 程度とアルミナ焼結体のそれと同程度であって耐熱衝撃性に優れ、しかも、500(°C)の温度下における1000(V)印加時の体積抵抗で $5(M\Omega \cdot cm)$ 以上の高い絶縁性を有する。そのため、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成

【0046】また、前記の各実施例においては、グレーズ組成物にアルカリ金属や $SiO_2$ 等が実質的に含まれていないことから、前記の図4に示されるように、ガラス層に500(°C)程度の高温度で300(V)以上の高電圧が印加される場合にも、その絶縁性の変化が殆どなく高い絶縁性が保たれる。そのため、ガラス層に電流が流れることに起因して電気回路に流れる電流が変化することが抑制されるため、ガラス層が回路基板上に設けられる場合においては、そこに形成されている電気回路の信頼性が高められる。

【0047】次に、前記絶縁碍子12を被覆するガラス層34およびそれを形成するためのグレーズ組成物の主成分が、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、および $Al_2O_3$ の3成分に加えて第4成分として $La_2O_3$ 或いは $Y_2O_3$ を、第5成分として $CeO_2$ 或いは $TiO_2$ を含んで構成される場合について説明する。なお、以下の実施例において前述の実施例と共通する部分については説明を省略する。

【0048】本実施例では、ガラス層34は、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、および $CeO_2$ を主成分とする5成分系ガラス材料、例えば、それらの比が75:15:5:4:1であって $Na_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$ 等の不純物を10(wt%)程度の割合で含むガラスから成るものである。このガラスは、熱膨張係数が $6.3 \times 10^{-6} (/^\circ C)$ 程度、ガラス転移点が640(°C)程度、軟化点が680(°C)程度、体積抵抗が $25(M\Omega \cdot cm)$ 、500(°C)においてそれぞれ $102.2(M\Omega \cdot cm)$ 程度、 $28(M\Omega \cdot cm)$ 程度の特性を有している。したがって、本実施例においても、上記ガラスの熱膨張係数が絶縁碍子12を構成するアルミナ焼結体のそれと同程度の値であるため、使用中や前述したような施釉時の温度変

【表3】

	No.	E10	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
$B_2O_3$ (mol%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	80
$CaO$ (mol%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	10
$Al_2O_3$ (mol%)	10	5	5	0	5	5	5	5	2.5	0
$Y_2O_3$ (mol%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
$La_2O_3$ (mol%)	0	0	5	10	0	0	4	7.5	9	
$TiO_2$ (mol%)	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0

化の際に熱膨張係数の相違に起因して熱衝撃が発生し、延いてはガラス層34にクラック等の生じることはない。しかも、本実施例においては、上記のように $La_2O_3$ および $CeO_2$ を第4成分および第5成分として含むことから、前述した3成分系ガラス材料から成るガラス層34に比較して、耐水性および変色防止効果が高い利点がある。

【0049】上記のようなガラス層34を備えた点火栓10は、3成分系ガラス材料の場合と同様に、前述した図2および図3に示される製造工程に従って製造される。この製造工程において、図3の混合工程SS1では、ガラス層34の組成に応じた複数種類の出発原料が例えば酸化物、炭酸化合物、硝酸化合物等の形態で混合される。出発原料は、用いられる設備の種類や必要とする原料純度等に応じて適宜選択されるが、例えば $B_2O_3$ 源としては硼酸( $H_3BO_3$ )等が、 $CaO$ 源としては炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )等が、 $Al_2O_3$ 源としては $Al_2O_3$ 或いは水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )等が、 $La_2O_3$ 源としては $La_2O_3$ 或いは炭酸ランタン( $La_2(CO_3)_3$ )等が、 $CeO_2$ 源としては $CeO_2$ 或いは炭酸セリウム( $Ce_2(CO_3)_3$ )等がそれぞれ好適に用いられる。他の工程は略前述した通りである。

【0050】ここで、下記の表3は、上記の第4成分および第5成分を含むガラス層34を構成するためのグレーズ組成物の組成を種々変更して評価した結果を纏めたものであり、熱膨張係数等の前記の表1にも示されている特性の評価方法や単位等はそれと同様である。表3において、「耐水性」は、前記図3に示される工程に従って作製したグレーズ組成物の粉末を加圧成形して800(°C)×1(hr)程度の条件で焼成し、焼成体の内部から切り出した一辺が約5(mm)の立方体形状の試験片を蒸留水中で4時間煮沸した場合の溶解の程度を試験前後の乾燥重量から求めた重量減少率で評価して◎、○、△、×で表したものである。この試験は、高温、高湿度下で点火栓10を用いた場合の劣化を加速して評価したことに相当する。なお、試験片の焼成条件はグレーズ処理の条件とは一致していないが、焼成温度を下げたのは試験片を劣化し易くして評価を容易にするためである。また、切り出した試験片は、#180の耐水研磨紙で全面を研磨してサンプル相互の表面状態を揃えてから蒸留水中に投入した。

【0051】

	17					18				
CeO <sub>2</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	5	1	0	1	
熱膨張係数	5.8	5.7	6.0	6.1	6.4	5.9	6.3	5.8	5.6	
転移点 (°C)	550	630	620	650	540	590	640	635	640	
軟化点 (°C)	605	680	670	690	590	635	680	680	690	
抵抗 (25°C)	280	73.3	102.2	127	322	322	102.2	—	—	
(500°C)	34.8	21.8	28	37.2	55.3	14.2	28	—	—	
耐水性	×	△	○	◎	×	×	○	○	○	
変色防止効果	×	×	×	△	◎	◎	○	○	○	
No.	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	70	75	70	70	75	80	80	65	65	
CaO (mol%)	20	10	15	10	20	15	20	25	20	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	9	14	14	19	4	4	0	9	14	
TiO <sub>2</sub> (mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
CeO <sub>2</sub> (mol%)	1	1	1	1	1	1	0	1	1	
熱膨張係数	6.0	5.7	5.8	5.8	6.1	6.0	6.5	6.3	—	
転移点 (°C)	650	665	665	680	625	620	585	655	—	
軟化点 (°C)	680	700	715	720	670	660	625	685	690	
耐水性	○	◎	◎	◎	△	△	×	○	◎	
変色防止効果	○	○	○	○	○	○	×	○	○	

【0052】上記の表3において、試料No.E10は、前記の表1に示した3成分系ガラスであり、No.E13～E29の各試料はこれを標準として耐水性および後述する変色防止効果を評価した。耐水性の「◎」は全く重量減少がない（溶解しない）ことを、「○」は重量減少率が僅かに認められることを、「△」は重量減少が認められるが標準試料（No.E10）よりは十分に重量減少率が小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の重量減少が認められたことをそれぞれ表す。表3から明らかなように、第4成分（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を全く含まない場合（標準試料No.E10およびNo.E16、E17、E27）は重量減少率が大きい、第4成分を添加することで耐水性を改善できる。但し、同量の添加ではY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりもLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が効果が大きく、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合を10(mol%)以上にすると蒸留水中で煮沸しても全く溶解しない程度の高い耐水性を与えることができる。本実施例のガラス層34では主成分中のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が耐水性を低下させているものと考えられるが、これに固溶し易い3価のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することでそのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解を抑制できるものと推定される。No.E10、E13～E18の重量変化を比較したグラフを図5に示す。

【0053】また、上記のような第4成分を添加した組成においては、上述したように耐水性が向上する結果、前記の図2に示されるようにグレーズ用スラリを調製するためにガラス粉末を水に分散した場合に、スラリー粘度が変化し難い利点もある。すなわち、表1に示されるような耐水性の低いグレーズ組成物では、ガラス粉末の成分が水に溶解するとスラリーのpHが変化するためガラスの分散状態が変化する。そのため、例えば半日程度でスラリー粘度が変化することから、塗布条件が安定しない間

題があった。本実施例によれば、粘度変化が少ないことから、塗布条件が安定するのである。

【0054】また、上記の実施例のうちLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合には、ガラス層34の表面の光沢が向上する効果も見られた。すなわち、外観を重視されるグレーズ・セラミックスにおいて一層好ましい性状のガラス層34を得ることができる。

【0055】また、「変色防止効果」は、表1の場合と同様にして作製した試料に紫外線（UV）を1時間照射した場合のアルミナ焼結体の色の変化を評価して、◎、○、△、×で表したものである。なお、試料は、例えば図6に示すようにアルミナ基板66の略半面だけにガラス層34を形成したものであり、残る半面ではアルミナ焼結体の表面が露出した状態にある。この試料のグレーズの有無の境界とは垂直な境界線で二分した半面に紫外線を照射して、グレーズした図の左半面のうちUV無しの領域BとUV照射領域Cの色差を色差計で測定し、ハンター（Hunter）の提案になるL a b空間による表色系での2点（領域Bの座標と領域Cの座標）間の距離ΔEの大小で変色の程度を表して標準試料No.E10と比較した。ガラス層34が紫外線照射で変色しないことは別途確認できているため、上記の距離ΔEはアルミナ基板66の変色の程度を表しているものといえる。表3において「◎」は変色が殆どない（ΔEが極めて小さい）ことを、「○」は標準試料に比べて変色が十分に抑制された（ΔEが比較的小さい）ことを、「△」は変色が顕著であるが標準試料よりは小さいことを、「×」は標準試料と同程度以上の変色が生じたことをそれぞれ表す。

【0056】表3から明らかなように、第5成分（Ce

O<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>)を全く含まない場合(標準試料No.E10およびNo.E13~E15、E19、E27)は、No.E15、E19を除き、アルミナ基板66が著しく変色するが、第5成分を添加することでガラス層34の変色防止効果が高められる。特に、第5成分を5(mol%)程度添加すると紫外線を照射してもガラス層34で覆われたアルミナ基板66が殆ど変色しない程度の高い変色防止効果を与えることができる。すなわち、アルミナ基板66は太陽光の照射で変色する傾向にあるが、その変色は太陽光中の紫外線によるものと推定される。第5成分は、ガラス層34の紫外線遮蔽機能を高めて、アルミナ基板66の変色を抑制するものと考えられるのである。なお、No.E15、E19は第5成分を含まないが、原子番号が57と大きいLaは僅かながらも紫外線遮蔽効果を有するため、これを多量に含むこれら2種の試料はアルミナ基板66の変色をある程度抑制できたものと考えられる。また、第5成分はCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の何れでもよいが、これらを混合して用いる場合に最もよい結果を得ることができる。No.E10、E13~E18の変色を比較したグラフを図7に示す。

【0057】なお、上記の図7において各試料について変色度と共に示されている棒グラフは、ガラス層34自身の着色の程度を表したものである。この着色の程度は、例えば、前記の図6に示される領域Bとグレーズせず且つ紫外線照射もしない領域Aとの色差を測定して、BC間と同様にL a b空間における距離△Eの距離の大小で表した。図において△Eが小さいほど透明度が高く、反対に△Eが大きいほど着色が著しいことになる。図から明らかなように、No.E16、E17のように第5成分を5(mol%)程度添加した場合には、ガラス層34自身の着色が著しい。すなわち、第5成分は前記のように変色防止効果をガラス層34に与えるものの、そのガラス層34に着色する副作用を有する。点火栓10のグレーズ等の用途では、アルミナ焼結体から成る絶縁碍子12の表面に印刷等によって記載される社名、商標や品番等が明瞭に読み取れるようにガラス層34の透明度の高いことが望まれる。そのため、このようなガラス層34の透明度が要求される用途では、たとえ変色防止効果が高くても着色は好ましくない。したがって、着色が問題となる場合には、第5成分の添加量は5(mol%)程度よりも少ない範囲、例えば1(mol%)程度以下に設定することが適当といえる。

【0058】また、前記の表3から明らかなように、本実施例のNo.E13~E29においても熱膨張係数は5.6~6.5(×10<sup>-6</sup>/℃)程度、軟化点は700(℃)程度以下、体積抵抗は500(℃)で14.2~55.3(MΩ・cm)程度であり、何れも表1に示したような3成分系の場合と同様な特性を有する。したがって、本実施例のグレーズ組成物およびそれから生成されるガラス層34も、絶縁碍子12の被覆に好適に用いることができる。すなわち、本実施例によれば、アルミナ焼結体の表面にガラス層を形成するに

際して、高絶縁性等の従来から要求される特性を満足させつつ焼成温度を850(℃)程度以下に低くすることができるだけでなく、更に、第4成分を加えた場合には耐水性を高め、第5成分を加えた場合には変色防止効果が高めることができる。なお、表3に示す各試料のうち、No.E19~E29については、その組成や焼成したガラス膜の外観等から十分な特性を有するものと推定されるため、体積抵抗の評価は省略した。

【0059】以上、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明したが、本発明は、更に別の態様でも実施し得る。

【0060】例えば、実施例においては、本発明のグレーズ組成物が主として点火栓10の絶縁碍子12の外周面30へのグレーズに用いられた場合について説明し、グレーズド・アルミナの一例としてその外周面30にガラス層34が設けられた絶縁碍子12が示されていたが、本発明のグレーズ組成物は、アルミナ焼結体から成るものであれば、高圧碍子や回路基板等へのグレーズ処理にも好適に用いられる。すなわち、グレーズド・アルミナは、高圧碍子や回路基板であってもよい。このような用途においても、グレーズのための焼成温度が低下させられていることから、製造設備への負荷が軽くなると共に、シール処理のような従来のグレーズ処理温度よりも低温に設定されていた処理をグレーズ処理と同時に実施し得る利点がある。しかも、従来のグレーズ組成物に比較して絶縁性が高められていると共に、高温、高電圧下における電圧変化に伴う絶縁性の変化が殆どないことから、これらのグレーズド・セラミックスの信頼性が飛躍的に高められる。

【0061】また、実施例においては、主成分であるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、およびTiO<sub>2</sub>の合計が組成物全体に対して略90(wt%)を占め、不純物としてNa<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等を含む組成で構成されるグレーズ組成物について説明したが、不純物としては上記のもの他にK<sub>2</sub>O、ZnO、BaO、Li<sub>2</sub>O、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の他の化合物が合計で10(wt%)程度までの範囲で微量含まれていても差し支えない。但し、可及的に焼成温度を低くすると共に、絶縁性等の電気的特性を高めるためには、主成分の合計量が95(wt%)以上であることが好ましく、98(wt%)以上であることが一層好ましい。

【0062】また、実施例においては、表1に示されるように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50~75(mol%)、CaOが10~30(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~30(mol%)の範囲の組成のグレーズ組成物、或いは表3に示されるように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が65~80(mol%)、CaOが10~25(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~10(mol%)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が4~14(mol%)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5(mol%)、CeO<sub>2</sub>が1~5(mol%)、およびTiO<sub>2</sub>が5(mol%)の範囲の組成のグレーズ組成物について説明したが、本発明の効果は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3成分系ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が50~90(mol%)、CaOが10~40(mol%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~30(mol%)の範囲でこれらの合計が

100(mol%) となる場合、これらに前記の第4成分を含む系では更に $\text{La}_2\text{O}_3$  および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の少なくとも一方から成る第4成分を1~30(mol%)の範囲で含んで主成分の合計が100(mol%) となる場合、或いは、それら3成分系または4成分系に前記の第5成分を含む系では $\text{CeO}_2$ および $\text{TiO}_2$ の少なくとも一方から成る第5成分を0.1~5(mol%)の範囲でこれらの合計が100(mol%) となる場合であって、それら主成分の組成物全体に対する割合が90(wt%) 以上であれば享受し得る。但し、表1に示したような3成分系では、その表1の範囲の組成において一層好ましい効果が得られ、また、その表1のうちガラス層34が失透しないNo. E4、E5、E7~E12の組成、すなわち $\text{B}_2\text{O}_3$ が65~75(mol%)、 $\text{CaO}$ が20~30(mol%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0~10(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。また、表3に示したような4成分系や5成分系では、その表3の範囲の組成において一層好ましい結果が得られ、特に耐水性および遮光性が共に「○」評価以上のNo. E18~E24、E28、E29の組成、すなわち、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が65~80(mol%)、 $\text{CaO}$ が10~25(mol%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0~5(mol%)、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が4~19(mol%)、 $\text{CeO}_2$ が0~1(mol%)の範囲の組成において、更に好ましい効果を得ることができる。

【0063】また、実施例においては、グレーズ組成物の出発原料として $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或いは $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  或いは $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 或いは $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 等が用いられる場合について説明したが、出発原料は使用する設備装置や得ようとする組成等に応じて適宜変更で

きる。例えば、グレーズ組成物の主成分の割合が低くてもよい場合には、不純物含有量の多い出発原料を用いても差し支えない。

【0064】その他、一々例示はしないが、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のグレーズ組成物が適用された点火栓の断面構造を説明する図である。

【図2】図1の点火栓の製造工程の要部を説明する工程図である。

【図3】図2の製造工程に用いられるグレーズ組成物の製造工程を説明する工程図である。

【図4】本発明のグレーズ組成物から生成されたガラスのV-I曲線を従来のものと比較して示す図である。

【図5】本発明の他の実施例のグレーズ組成物から生成されたガラスの耐水性を評価した結果を説明する図である。

【図6】図5の実施例のガラスの遮光性および着色を評価するための試料を説明する図である。

【図7】図6の試料で評価した遮光性および着色の評価結果を説明する図である。

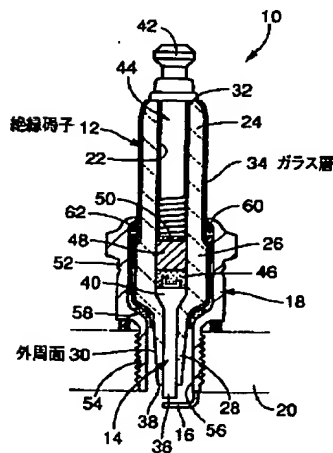
#### 【符号の説明】

12：絶縁碍子（アルミナ焼結体）

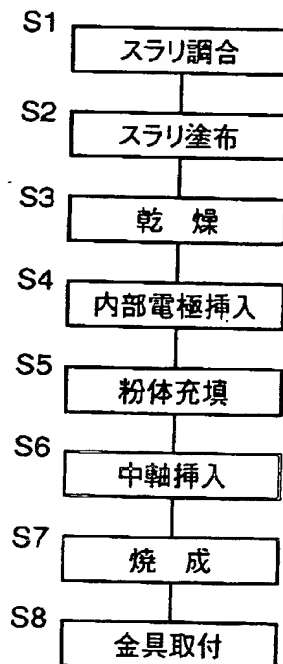
30：外周面（表面）

34：ガラス層

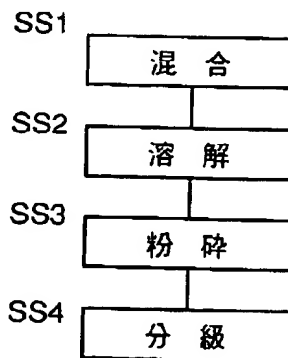
【図1】



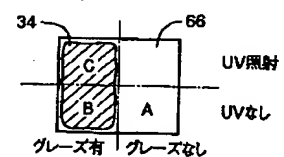
【図2】



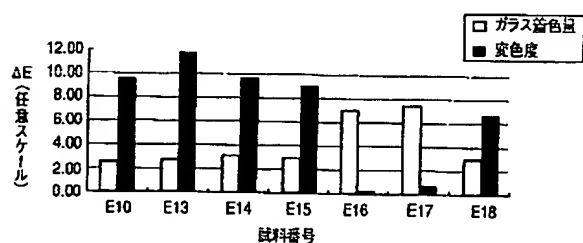
【図3】



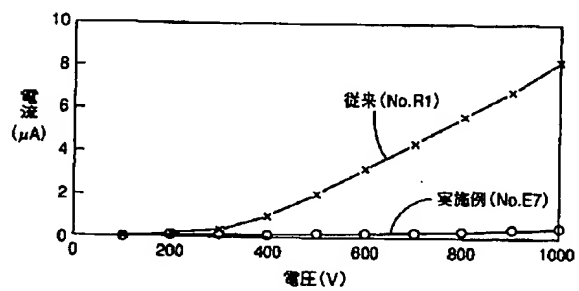
【図6】



【図7】



【図4】



【図5】

